



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 889 004 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.01.1999 Patentblatt 1999/01(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C01B 33/40, C11D 3/12,  
B01J 21/16, B01J 23/00,  
B01J 20/12, C09D 7/12,  
C12H 1/04

(21) Anmeldenummer: 98111803.7

(22) Anmeldetag: 26.06.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
 MC NL PT SE**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 01.07.1997 DE 19727893

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Bauer, Harald, Dr.  
50170 Kerpen (DE)
- Schimmel, Günther, Dr.  
50374 Erftstadt (DE)

## (54) Verfahren zur Herstellung synthetischer Schichtsilikate des Hectorit-Typs

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schichtsilikaten des Hectorit-Typs aus einer Reaktionsmischung, die eine MgSO<sub>4</sub>-Lösung, eine Lithium- und Fluorid-Ionen-Quelle sowie eine Silicium-Verbindung, enthält.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die nach diesem Verfahren hergestellten synthetischen Schichtsilikate des Hectorit-Typs sowie ihre Verwendung.

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schichtsilikaten des Hectorit-Typs aus einer Reaktionsmischung, die eine  $MgSO_4$ -Lösung, eine Lithium- und Fluorid-Ionen-Quelle sowie eine Silicium-Verbindung 5 enthält, die nach diesem Verfahren hergestellten synthetischen Schichtsilikate des Hectorit-Typs und ihre Verwendung.

Synthetische Hectorite stellen triktaedrische Schichtsilikate des Smectit-Typs der allgemeinen Formel



10 wobei  $0 < x < 1,2$  und  $0 < y < 4$  ist und M ein Kation mit der Wertigkeit z (z ist 1, 2 oder 3) bedeutet, dar. Sie werden aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften vielfach in Verdickersysteme eingesetzt (Thixotropierungsmittel). Für die Herstellung der synthetischen Hectorite sind eine Reihe von Verfahren bekannt.

Die DE-A-11 84 742 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Minerals vom Hectorit-Typ mit verbesserten rheologischen Eigenschaften, wobei eine Magnesiumionen enthaltende Lösung und eine alkalische 15 Natriumsilikat-Lösung in eine dritte Lösung, die Lithium und Fluoridionen enthält, eingebracht werden und dann das Reaktionsgemisch unter Bewegung erhitzt wird, bis eine Probe des Produktes hieraus nach Filtration, Waschen und Trocknen bei 110 °C in 5 gew.%iger Dispersion in Wasser ein Gel bildet. Das Produkt wird aufgearbeitet und auf 110 bis 450 °C erhitzt, um brauchbare wäßrige Gelierungseigenschaften zu entwickeln.

Die DE-A-15 67 503 beschreibt ein analoges Verfahren, jedoch wird das Produkt vor der Hitzebehandlung bei 110 20 bis 450 °C in wäßriger Lösung mit einem Aminsalz umgesetzt. Nach beiden Verfahren erhält man Produkte, die in der Lage sind, organische Addukte zu bilden.

Beide Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß erheblich lange Reaktionszeiten notwendig sind und außerdem eine genaue Kontrolle der Qualität des Endproduktes sehr umständlich ist.

Die britische Patentschrift GB-B-1 432 770 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines wasserhaltigen Magnesiumsilikats mit einer dem Hectorit ähnlichen Kristallstruktur, bei dem zunächst ein Magnesiumsalz mit einer Natriumcarbonatlösung zu Magnesiumcarbonat umgesetzt wird und dann eine Natriumsilikat-Lösung hinzugegeben wird, so daß Siliciumdioxid ausfällt. Die erhaltenen Suspensionen werden danach eine Stunde bei Atmosphärendruck gekocht und dann für 3 bis 6 Stunden bei 207 °C hydrothermal behandelt.

Nach diesen Verfahren erhält man fluoridfreie Produkte, deren optische Dichte und deren Bingham-Fließwerte (2 30 %ige Dispersion in Leitungswasser mit 140 mg  $CaCO_3/l$ ) gemessen werden.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung fluoridfreier wasserhaltiger Magnesiumsilikate ist in der DE-C 23 56 865 beschrieben. Danach wird eine wasserlösliche Magnesiumverbindung in einem wäßrigen Medium gelöst und zu dem wäßrigen Medium zur Ausfällung einer wasserunlöslichen Magnesiumverbindung eine wäßrige alkalische Lösung von einer oder mehreren Natriumverbindungen zugegeben und danach eine Siliciumdioxidausfällung in der die wasserunlösliche Magnesiumverbindung enthaltenden wäßrigen Suspension bewirkt. Nach diesem Verfahren werden die Magnesiumverbindung und das Siliciumdioxid gemeinsam ausgefällt.

In der PCT/WO 93/11069 ist ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits beschrieben, in dem unter basischen Bedingungen eine Vorstufe in fester Form hergestellt wird, die bereits die Mg/Si-Verhältnisse des späteren Hectorits aufweist. Die Herstellung dieser Vorstufe erfolgt in einem engem pH-Bereich zwischen 7,5 und 9 oder zwischen 9,7 und 10. Die Vorstufe wird dann auf hydrothermalem Wege zum eigentlichen Hectorit-Produkt kristallisiert. Durch die genaue pH-Kontrolle und Einhaltung konstanter Werte soll ein in seinen Eigenschaften verbessertes Produkt erhalten werden.

Nach der US-A-3,586,478 erhält man ein synthetisches Schichtsilikat des Hektorit-Typs, in dem eine wäßrige Mischung aus einem wasserlöslichen Magnesiumsalz, Natriumsilikat, Natriumcarbonat oder Natronlauge und einer Li- 45 und F-Ionen enthaltenden Lösung hergestellt wird, diese bei Siedetemperatur und Atmosphärendruck 10 bis 20 Stunden hydrothermal behandelt wird, so daß das Produkt auskristallisiert. Nach Waschen und Trocknen erhält man ein Produkt, in dem die Kationen und Anionen in bestimmten Mengenverhältnissen zueinander stehen.

Die DE-A-16 67 502 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Fluorid-freien synthetischen Tonminerals, bei dem in eine erste wäßrige Lösung, die Magnesium- und Lithium-Ionen enthält, eine zweite Lösung, die Natriumcarbonat und Natriumsilikat enthält, gegeben wird, wobei ein weißer Niederschlag gebildet wird. Das entstandene Gemisch wird anschließend erhitzt und unter Druck nach längerer Zeit ein Produkt auskristallisiert, welches gewaschen und getrocknet wird.

Nach dem Verfahren der GB-A-1 054 111 wird ein synthetisches Tonmineral hergestellt, indem eine wäßrige Lösung, die Lithium- und Magnesium-Ionen enthält, zum Siedepunkt erhitzt wird und in diese langsam eine Natriumsilikat-Lösung gegeben wird. Anschließend wird hierzu eine wäßrige Natriumcarbonat-Lösung gegeben. Nach hydrothermaler Behandlung wird das Produkt filtriert, gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Die EP-A-0 088 372 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Hectorits, bei dem man eine wäßrige Lösung eines Magnesiumsalzes auf 110 bis 373 °C aufheizt, Lithium- und/oder Fluoridionen zugibt und

anschließend eine Natrium- und Silicium-Quelle zusetzt

Die vorgenannten Verfahren weisen vielfach den Nachteil auf, daß die Raum-Zeit-Ausbeuten gering sind und die Produkteigenschaften oft nur schwierig gleichmäßig reproduzierbar sind. Viele Verfahren erscheinen außerdem sehr zeitaufwendig und ökonomisch ungünstig.

5 Die Edukte müssen oft mühsam aufbereitet werden, um später gut handhabbare Lösungen für die eigentliche Reaktionen zu erhalten. Die benötigte  $\text{SiO}_2$ -Quelle etwa, üblicherweise in der Form von Sand (Quarzsand) vorliegend, muß energie- und zeitaufwendig hydrothermal aufgeschlossen oder in Hochtemperaturöfen vorbehandelt werden und anschließend das so erhaltene Festwasserglas wieder in Lösung gebracht werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung synthetischer Schichtsilikate des 10 Hectorit-Typs zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und in kurzer Zeit zu guten Ausbeuten von Produkten mit reproduzierbaren Eigenschaften führt.

Es ist ebenfalls Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schichtsilikaten des Hectorit-Typs zur Verfügung zu stellen, bei dem die Silicium-Verbindung ohne weitere aufwendige Aufarbeitung direkt als Edukt eingesetzt werden kann.

15 Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß die Silicium-Verbindung in Form von siliciumoxid-haltigem Sand eingesetzt wird.

Bevorzugt handelt es sich bei dem siliciumoxid-haltigen Sand um Quarzsand.

Bevorzugt weist der Sand einen Gehalt von mehr als 85 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  auf.

Besonders bevorzugt weist der Sand einen Gehalt von mehr als 95 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  auf.

20 Insbesondere weist der Sand einen Gehalt von mehr als 99 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  auf.

Bevorzugt wird die Silicium-Verbindung in Form einer wäßrigen Suspension eingesetzt.

Bevorzugt liegen in der Reaktionsmischung die Molverhältnisse

$$\text{Mg/Si} = 0,7144 \text{ bis } 0,6405$$

25  $\text{Li/Si} = 0,02464 \text{ bis } 0,09854$

$$\text{F/Si} = 0,0200 \text{ bis } 0,4899$$

$$\text{Na/Si} = 0,9514 \text{ bis } 2,0298$$

$$\text{H}_2\text{O/Si} = 13,9947 \text{ bis } 42,7536$$

30 vor.

Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis

$$\text{Mg/Si} = 0,6947 \text{ bis } 0,6528 \text{ und } \text{Li/Si} = 0,04434 \text{ bis } 0,08622.$$

35 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man eine wäßrige  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit einer wäßrigen Lösung, die Lithium- und Fluoridionen enthält, umsetzt und anschließend die Silicium-Verbindung in Form ihrer wäßrigen Suspension hinzufügt.

Bevorzugt beträgt die Temperatur bei Zugabe der Silicium-Verbindung 0 bis 300 °C.

Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur bei Zugabe der Silicium-Verbindung 20 bis 50 °C.

40 Bevorzugt wird die gesamte Reaktionsmischung nach Zugabe aller Komponenten für 0,5 bis 20 Stunden auf 70 bis 300 °C erhitzt.

Besonders bevorzugt wird für 3 bis 10 Stunden auf 170 bis 230 °C erhitzt.

In Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kühlte man die nach dem Erhitzen erhaltene Suspension ab, wäscht und trocknet sie.

45 Bevorzugt wird das nach der Trocknung erhaltene Produkt aufgemahlen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls einen synthetischen Hektorit, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Hectorit entspricht der Formel



mit  $0,1 \leq x \leq 0,4$  und  $0 < y \leq 2$ , und wobei M ein Alkalimetallion mit der Wertigkeit z ist.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Hectorit entspricht bevorzugt der Formel



mit  $0,1 \leq x \leq 0,4$  und  $0 < y \leq 2$ , M ist ein Alkalimetallion mit der Wertigkeit z, und in dem der Fluorgehalt  $[c_F]$  zum Siliciumgehalt  $[c_{\text{Si}}]$  im Verhältnis

$$c_F[\text{mol}] = -1,92 \cdot c_{\text{Si}}[\text{mol}] + b \text{ mit } b = 2,18 \text{ bis } 2,02$$

steht.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von synthetischen Schichtsilikaten des Hectorit-Typs, erhalten nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren, zur Herstellung von oder zur Verwendung als Rheologie-Additiv, zur Klärung und Reinigung von Getränken, als Katalysator oder Katalysatorträger, Adsorptionsmittel, Bindemittel und/oder Füllstoff, (Lösungs-)Additiv für Pflanzenschutzformulierungen, Dispergator, Builder, Wäscheweichmacher, Trägersubstanz für andere Stoffe und als Additiv.

Als Sand einsetzbare Edukte werden hier siliconiumdioxid-enthaltende Materialien verstanden. Bevorzugt werden natürlich vorkommende Sande mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von mindestens 85 Gew.-% eingesetzt. Auch Cristobalit-haltige Sande (erhältlich durch Erhitzen von Quarzsand auf über 1000 °C) können verwendet werden.

Die Körnung solcher geeigneter Sande weist etwa folgende Verteilung auf: 1 Gew.-% des Sandes ist grober als 400  $\mu\text{m}$ , ca. 4 Gew.-% des Sandes ist grober als 300  $\mu\text{m}$ , 45 - 60 Gew.-% ist grober als 200  $\mu\text{m}$  und ca. 100 Gew.-% ist grober als 75  $\mu\text{m}$ .

Generell können Quarzsande verschiedener Herkunft eingesetzt werden. Erfindungsgemäß kann auf den sonst notwendigen Aufschluss des Sandes auf hydrothermalen Weg oder in Hochtemperaturöfen und nachgeschaltetes Lösen des entstehenden Festwasserglases verzichtet werden. Diese Einsatzmöglichkeit von Quarzsand ist überraschend und erlaubt einen besonders wirtschaftlichen und kostengünstigen Zugang zum synthetischen Magnesiumsilikat nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung.

Als Alkalien werden bevorzugt Natriumhydroxid und Natriumcarbonat in variablen Verhältnissen eingesetzt. Durch Verwendung von Silikaten mit entsprechenden  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnissen kann ein zusätzlicher Alkalizusatz auch vermieden werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann technisch auf verschiedene Art und Weise ausgeführt werden. So wird bei ansatzweiser Herstellung eine gesättigte Magnesiumsulfatlösung mit einer Lösung, die die Lithium- und Fluoridquelle darstellt, versetzt. Dann wird eine alkalische Suspension, hergestellt aus Quarzsand, Natronlauge und Natriumcarbonat, zugesetzt.

Die Zugabe der alkalischen Natriumsilikatlösung kann in einem breiten Temperaturbereich von 0 bis 300 °C erfolgen. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 20 bis 50 °C sowie Zimmertemperatur. Die entstandene Reaktionsmischung (nachfolgend auch mit Suspension bezeichnet) wird unter dem eigenen Dampfdruck der Lösung auf Temperaturen zwischen 70 und 300 °C erhitzt und für eine Zeit von 0,5 bis 20 Stunden bei der entsprechenden Temperatur belassen. Bevorzugt arbeitet man so, daß man die gesamte Suspension für 3 bis 10 Stunden auf 170 bis 230 °C erhitzt.

Danach wird die gesamte Suspension auf unter 100 °C abgekühlt. Dies kann durch direkte Kühlung erfolgen, aber auch durch indirekte Kühlung, etwa mittels Reaktormantelkühlung oder durch Entspannung der Suspension in einem weiteren Behälter.

Bei einem kontinuierlichen Verfahren können die Lösungen auch fortlaufend in einen Hochdruckbehälter eindosiert werden. Die mittlere Verweildauer sollte drei bis sechs Stunden betragen. Dabei wird gleichzeitig die entsprechende Menge an Reaktionsmischung aus dem Reaktor ausgeschleust.

Die so erhaltene Suspension enthält als unlösliche Komponente synthetisches Magnesiumsilikat sowie als Nebenprodukte gelöstes Natriumsulfat und die zur pH-Regulierung eingesetzten Carbonate und Hydroxide, und geringe Mengen der übrigen eingesetzten Ionen. Die Natriumsulfatmenge variiert entsprechend der Magnesiumsulfat-Einsatzmenge und kann gegebenenfalls durch Einsatz von Magnesiumhydroxid oder Magnesiumfluorid verringert werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren erlaubt es, mit wesentlichen geringeren  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen (erfindungsgemäß etwa 14 : 1 bis 43 : 1) als nach den Verfahren des Standes der Technik, die ein  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 53 : 1 bis über 155 : 1 benötigen, zu arbeiten, so daß nunmehr ein besonders wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung steht.

Für bestimmte Anwendungen, etwa in Waschmitteln, kann die gemäß dem Verfahren der Erfindung anfallende Suspension nach der Trocknung ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Für andere Anwendungen, beispielsweise in Lacken, muß das Endprodukt dagegen äußerst rein sein. Die verschiedenen Reinigungsverfahren und ihre Effizienz werden weiter unten beschrieben.

Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung angefallene Suspension, die die vorgenannten Bestandteile noch enthält, kann entsprechend nachgereinigt werden. Dabei läßt sich das Löslichkeitsverhalten des in der Suspension gebildeten Natriumsulfats zu seiner Abtrennung nutzen. Unter den Konzentrationsverhältnissen des beanspruchten Verfahrens kann ein Großteil des Natriumsulfats durch gezielte Kristallisation und Abdekantieren der abgereicherten Suspension entfernt werden.

Die weitere Reinigung der danach erhaltenen Suspension kann durch Filtration erfolgen, etwa in einem Vakuumtrommelfilter, einer Filterpresse oder einem Bandfilter. Durch eine Filtration nach dem Querstromprinzip, welches den Aufbau eines Filterkuchens durch Erzeugung einer hohen Strömungsgeschwindigkeit vermeidet, werden besonders

elektrolytarme Produkte erhalten.

Die Auswaschung der vorliegenden Suspension kann auch durch Zentrifugieren erfolgen, wobei ebenfalls ausreichend elektrolytarme Produkte erhalten werden, allerdings sind diese nicht so elektrolytarm wie nach der Querstromfiltration. Die Suspension wird dazu durch mehrfaches Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Lösung und Wiederaufschlämmen der schwereren Phase mit Wasser gewaschen. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Leitfähigkeit der Suspension unter einem vorgegebenen Wert liegt. In größerem Maßstab wird das synthetische Schichtsilikat gemäß dem Verfahren der Erfindung kontinuierlich mit Wasser gewaschen.

Die Trocknung kann beispielsweise in einem Vakuumtrockenschrank oder mit einem Bandtrockner erfolgen. Vorteilhaft ist eine Verfahrensführung, bei dem zunächst eine Trocknung auf einem Bandtrockner bis zur Agglomeration (Wassergehalt etwa 80 - 85%) erfolgt und danach auf einem weiteren Bandtrockner konvektiv, also mit durchlüftetem Schüttgut bei ca. 130 °C getrocknet wird.

Für größere Mengen ist die Trocknung in einem Sprühturm bevorzugt. Dabei wird die Suspension mit einer Düse zerstäubt und entweder im Gleichstrom mit einem Heißgasstrom gemischt oder im Gegenstrom einem Heißgasstrom entgegengeführt. Es können Einstoff- und Zweistoffdüsen verwendet werden, letztere 10hren bei Verwendung eines entsprechenden Luftstromes zu einem gleichmäßigeren Stofffluß. Am Boden des Sprühturms angelangt, besitzt das synthetische Schichtsilikat nach dem erfindungsgemäßen Verfahren schon die endgültige Komgrößenverteilung, d.h. der Anteil der Teilchen < 53 µm beträgt ca. 20 %, der Anteil der Teilchen < 100 µm beträgt ca. 60 %, der Anteil der Teilchen < 200 µm beträgt ca. 80 % und der Anteil der Teilchen > 200 µm beträgt ca. 20 %, so daß das vorgenannte Schichtsilikat in der Regel nicht zusätzlich durch Mahlen zerkleinert werden muß.

Um ein besonders gut lösliches Produkt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erhalten, sollte der Glühverlust ca. 15 % betragen. Wird dieser Wert wesentlich unterschritten, so geht die Auflösegeschwindigkeit zurück.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte synthetische Schichtsilikat des Hectorit-Typs mit einer Zusammensetzung entsprechend einem Li/Si-Verhältnis von 0,0246 bis 0,0985 kristallisiert in erheblich größeren Partikeln als andere synthetische Schichtsilikate des Hektorit-Typs. Dies trifft insbesondere auf den Bereich von Li/Si von 0,04434 bis 0,08675 zu.

So beträgt der mittlere Durchmesser ( $d_{50}$ ) der Teilchen des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten synthetischen Schichtsilikats in Beispiel 1 etwa 155 nm (in 2 %iger wässriger Dispersion), ist also bedeutend größer als der mittlere Durchmesser der Teilchen eines kommerziell erhältlichen synthetischen Magnesiumsilikats ( $d_{50}$  ca 70 nm). Dies ist von Vorteil bei der Anwendung als Wäscheweichmacher etc.

Anwendungsbereiche für das nach dem erfindungsgemäße Verfahren hergestellte synthetische Schichtsilikat des Hectorit-Typs sind beispielsweise

in der Getränkeindustrie zur Klarung und Reinigung von Wein, Most, Fruchtsaft, Zuckersaft und Zuckersirup, Katalysator und Katalysatorträger,  
 35 Additiv für Pflanzenschutzmittel (Fungizide, Herbizide),  
 Adsorptionsmittel in der Wasser- und Abwasserreinigung,  
 Pflege- und Poliermittel,  
 Dispergator, Builder, Wäscheweichmacher in Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln,  
 Trägersubstanz für Bestandteile von Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln,  
 40 Grundlagenstoff für Salben und Kosmetika,  
 Rheologie-Additiv (Verdickungs-, Thixotropierungs-, Stabilisierungs und Antiabsetzmittel) für Farben, Lacke, Anstrichmittel (auch auf Wasser-Basis), Fugenfüllmassen (Joint-Compounds),  
 Fliesenkleber (etwa auf Dispersions-Basis), Kitte, Wachse und Klebstoffe,  
 Additiv bei keramischen Herstellprozessen und für Glasuren,  
 45 Additiv für Bohrspülflüssigkeiten,  
 Additiv für Formsandbinder für Gießereizwecke.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten synthetischen Schichtsilikate des Hectorit-Typs wurden auf ihre rheologischen Eigenschaften hin geprüft.

Es ist bekannt, daß Tonminerale wässrige Suspensionen mit strukturviskosem Rheologieverhalten ergeben (K. Jasmund et al., Tonminerale und Tone, Steinkopf-Verlag 1993). Charakteristisch ist das Auftreten einer Fließgrenze. Diese tritt bei plastischem Fließverhalten auf, d.h. erst oberhalb einer Mindestschubspannung beginnt der Stoff zu fließen. Die beobachtete Viskosität nimmt oft über mehrere Größenordnungen ab (Scherverflüssigung). Unterhalb der Fließgrenze verhält sich die plastische Substanz wie ein Feststoff. Das Auftreten der vorgenannten Fließgrenze ist stark von der Art und der Konzentration der in der Lösung vorhandenen Elektrolyte abhängig. Üblicherweise ergibt die Fließgrenze in elektrolytfreien oder elektrolytarmen Lösungen nur geringe Schubspannungswerte. Mit steigender Elektrolytkonzentration zeigt auch die Fließgrenze höhere Werte. Erst bei deutlich höheren Elektrolytkonzentrationen wird ein Optimum überschritten und die Fließgrenze nimmt wieder ab.



5 Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften werden 1,8 g Probensubstanz mit Hilfe eines Dispergators (Ultra Turrax) in 80 g entionisiertem Wasser dispergiert und 24 Stunden stehen gelassen. Die Probe wird mit einer Platte/Platte-Meßanordnung mit einem schubspannungsgesteuertem Rheometer (Carri-med 50-Viskosimeter) vermessen. Dazu wird die Probe zunächst vier Minuten bei einer linear von  $250 \text{ s}^{-1}$  auf  $750 \text{ s}^{-1}$  gesteigerten Schergeschwindigkeit vorgescheret, gefolgt von einer Ruhepause von vier Minuten.

Die Fließgrenze ergibt sich experimentell bei Aufnahme eines Schubspannung-Schergeschwindigkeits-Diagramms in dem Moment, in dem bei Steigerung der Schubspannung die erste Drehbewegung (Schergeschwindigkeit) einsetzt.

10 Beispiel 1

15 Zunächst werden 62,88 g NaOH (50 Gew.-%) und 6,34 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in 284 g entmineralisiertem Wasser suspendiert und unter Kühlung und Rühren 47 g Flußsäure (40 Gew.-% HF) dazugetropft, wobei durch die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung starkes Schäumen erfolgt. Die vorgenannte Lösung wird bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren in eine zuvor bereitete Lösung aus 320 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 342,1 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  gegeben.

20 Nach entsprechender Durchmischung wird zur obigen Lösung eine Suspension, in der in 480 g Wasser nacheinander 94,86 g NaOH (100 Gew.-%), 39 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 128,1 g Quarzsand (>99 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , Hersteller: Fa. Zilverzand Exploitatie Beaujean B.V., Heerlen, Niederlande) eingerührt wurden unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur zugegeben.

25 Dann wird die aus allen vorgenannten Komponenten entstandene Suspension bei  $210^\circ\text{C}$  ( $\text{pH}=12,9$ , Leitfähigkeit: 80,7 mS) 5 h langsam gerührt.

30 Die abgekühlte Suspension mit  $\text{pH}=9,2$  wird anschließend durch mehrfaches Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Salzlösung und Wiederaufschlämmen der schwereren Phase mit insgesamt 12 l entmineralisiertem Wasser gewaschen. Man erhält eine Suspension des Zielproduktes in ausreichender Reinheit, wenn deren Leitfähigkeit weniger als 2,7 mS beträgt.

35 Nach dem Trocknen bei  $80^\circ\text{C}$  im Trockenschrank und Mahlen in einer Schlagkreuzmühle, wurden 185 g Produkt erhalten. Die Analyse ergibt 0,53 Gew.-% Li, 15,1 Gew.-% Mg, 24,2 Gew.-% Si, 4,6 Gew.-% F,  $d_{50}$  der Primärteilchen in 2% wässriger Lösung: 155 nm. Die Aufnahme eines Röntgendiffraktogrammes zeigt ein Silikat mit Hectoritstruktur. Die rheologischen Daten wurden mit einem Carri-med 50-Viscosimeter aufgenommen.

40

| Fließgrenze (Pa) | Leitfähigkeit (mS) |
|------------------|--------------------|
| 0,2              | 0,77               |
| 22,31            | 1,69               |
| 35,78            | 3,06               |
| 36,78            | 5,31               |

45

Beispiel 2

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 1, jedoch enthalten die Lösungen:

45 Lösung 1: 320 g  $\text{H}_2\text{O}$ , darin 353,6 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  gelöst,  
 Lösung 2: 284 g Wasser, darin 62,88 g NaOH (50 Gew.-%) und 4,609 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  suspendiert und 47 g Flußsäure (40 % HF),  
 Lösung 3: 480 g Wasser, 94,86 g NaOH (100 Gew.-%), 39 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 126,79 g Quarzsand (100 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , Typ: F23 mittel, Hersteller: Fa. Quarzwerke Frechen).

50

Die Lösungen werden wie in Beispiel 1 vereinigt und dann das Gemisch aller Komponenten bei  $210^\circ\text{C}$  ( $\text{pH}=12,5$ , Leitfähigkeit: 80,8 mS) 8 h mit 90 U/min. gerührt.

55 Die abgekühlte Suspension mit  $\text{pH}=9,1$  wird anschließend durch mehrfaches Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Salzlösung und Wiederaufschlämmen der schwereren Phase mit insgesamt 12 l entmineralisiertem Wasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit der Suspension unter 1,2 mS liegt.

Nach dem Trocknen bei  $80^\circ\text{C}$  im Trockenschrank und Mahlen in einer Schlagkreuzmühle, wurden 185 g Produkt erhalten. Die Analyse ergibt 0,38 Gew.-% Li, 15,1 Gew.-% Mg, 22,3 Gew.-% Si, 4,4 Gew.-% F. Die Aufnahme eines

Röntgendiffraktogrammes bestätigt das Vorliegen eines Silikates mit Hectoritstruktur. Die rheologischen Daten wurden mit einem Carri-med-50-Viscosimeter aufgenommen.

5

10

| Fließgrenze (Pa) | Leitfähigkeit (mS) |
|------------------|--------------------|
| 8,04             | 0,83               |
| 12,86            | 1,7                |
| 13,67            | 2,99               |
| 12,46            | 5,32               |

15 Die nach den obigen Beispielen hergestellten Produkte lassen sich hervorragend beispielsweise als Rheologiehilfsmittel, Trägersubstanz und Adsorbens einsetzen.

#### Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schichtsilikaten des Hectorit-Typs aus einer Reaktionsmischung, die eine  $MgSO_4$ -Lösung, eine Lithium- und Fluorid-Ionen-Quelle sowie eine Silicium-Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Silicium-Verbindung in Form von siliciumoxid-haltigem Sand eingesetzt wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem siliciumoxid-haltigen Sand um Quarzsand handelt.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sand einen Gehalt von mehr als 85 Gew.-%  $SiO_2$  aufweist.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sand einen Gehalt von mehr als 95 Gew.-%  $SiO_2$  aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sand einen Gehalt von mehr als 99 Gew.-%  $SiO_2$  aufweist.
- 35 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Silicium-Verbindung in Form einer wässrigen Suspension eingesetzt wird.
- 40 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionsmischung die Molverhältnisse

$$Mg/Si = 0,7144 \text{ bis } 0,6405$$

$$Li/Si = 0,02464 \text{ bis } 0,09854$$

$$F/Si = 0,0200 \text{ bis } 0,4899$$

$$45 Na/Si = 0,9514 \text{ bis } 2,0298$$

$$H_2O/Si = 13,9947 \text{ bis } 42,7536$$

vorliegen.

- 50 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis

$$Mg/Si = 0,6947 \text{ bis } 0,6528$$

$$Li/Si = 0,04434 \text{ bis } 0,08622$$

55 beträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige  $MgSO_4$ -Lösung mit einer wässrigen Lösung, die Lithium- und Fluorid-Ionen enthält, umsetzt, und anschließend die

Silicium-Verbindung in Form ihrer wässrigen Suspension hinzufügt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei Zugabe der Silicium-Verbindung 0 bis 300 °C beträgt.

5 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei Zugabe der Silicium-Verbindung 20 bis 50 °C beträgt.

10 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die gesamte Reaktionsmischung nach Zugabe aller Komponenten für 0,5 bis 20 Stunden auf 70 bis 300 °C erhitzt

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man für 3 bis 10 Stunden auf 170 bis 230 °C erhitzt.

15 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Erhitzen erhaltene Suspension abkühlt, wäscht und trocknet.

15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach der Trocknung erhaltene Produkt anschließend aufmahlt.

20 16. Synthetischer Hectorit, hergestellt nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15.

17. Synthetischer Hectorit nach Anspruch 16, welcher der Formel



25 mit  $0,1 \leq x \leq 0,4$  und  $0 < y \leq 2$ , M ist ein Alkalimetallion mit der Wertigkeit z, entspricht.

18. Synthetischer Hectorit nach Anspruch 17, welcher der Formel



30 mit  $0,1 \leq x \leq 0,4$  und  $0 < y \leq 2$ , M ist ein Alkalimetallion mit der Wertigkeit z, und in dem der Fluorgehalt  $[c_F]$  zum Siliciumgehalt  $[c_{\text{Si}}]$  im Verhältnis

$$c_F[\text{mol}] = -1,92 \cdot c_{\text{Si}}[\text{mol}] + b \text{ mit } b = 2,18 \text{ bis } 2,02$$

35 steht, entspricht.

40 19. Verwendung von synthetischen Schichtsilikaten des Hectorit-Typs, erhalten nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, zur Herstellung von oder zur Verwendung als Rheologie-Additiv, zur Klärung und Reinigung von Getränken, als Katalysator oder Katalysatorträger, Adsorptionsmittel, Bindemittel und/oder Füllstoff, (Lösungs-)Additiv für Pflanzenschutzformulierungen, Dispergator, Builder, Wäscheweichmacher, Trägersubstanz für andere Stoffe und als Additiv.

45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |                     |  |  |  |
|---|--|---------------------|--|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betritt<br>Anspruch | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6)   |  |  |
| A   | EP 0 537 064 A (INST FRANCAIS DU PETROL)<br>14. April 1993<br>* Ansprüche 1-10 *<br>* Seite 6, Zeile 51 - Seite 7, Zeile 2 *<br>* Beispiele 1,2,5 *<br>---                         | 1,16-19             | C01B33/40<br>C11D3/12<br>B01J21/16<br>B01J23/00<br>B01J20/12<br>C09D7/12<br>C12H1/04 |  |  |
| A   | WO 91 17954 A (HENKEL KGAA)<br>28. November 1991<br>* Anspruch 1 *<br>* Seite 1, Zeile 1 - Zeile 6 *<br>* Seite 3, Zeile 22 - Zeile 25 *<br>* Seite 8, Zeile 8 - Zeile 17 *<br>--- | 1                   |  |  |  |
| D,A   | EP 0 088 372 A (HOECHST AG)<br>14. September 1983<br>* Ansprüche 1,2 *<br>* Beispiele 1,2 *<br>---   | 1,16-19             |  |  |  |
| A   | WO 92 21612 A (HENKEL KGAA)<br>10. Dezember 1992<br>* das ganze Dokument *<br>---  | 1,16-19             |  |  |  |
| A   | US 3 586 478 A (NEUMANN BARBARA SUSAN)<br>22. Juni 1971<br>* das ganze Dokument *<br>D & GB 1 054 111 A (LAPORTE INDUSTRIES LTD)<br>---  | 1,9                 | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.6)<br>C01B                                      |  |  |
| A   | WO 91 08168 A (HENKEL KGAA) 13. Juni 1991  |                     |  |  |  |
| A   | EP 0 363 197 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 11. April 1990<br>---  |                     |  |  |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                         |  |                     |  |  |  |
| Recherchent   | Abschlußdatum der Recherche  | Prüfer              |  |  |  |
| DEN HAAG  | 22. Oktober 1998   | Rigondaud, B        |  |  |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |  |                     |  |  |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze   |                     |  |  |  |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist   |                     |  |  |  |
| A : technologischer Hintergrund   | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  |                     |  |  |  |
| O : richtschriftliche Offenbarung   | L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument   |                     |  |  |  |
| P : Zwischenliteratur   | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument  |                     |  |  |  |

**EUROPEAN PATENT APPLICATION EP 0 889 004 A1**

Process for the production of synthetic layer silicates of the hectorite type

Application date: 26.6.98

Priority: 1.7.97 (DE 19727893)

Applicant: Clariant GmbH

**Description**

The invention relates to a process for the production of synthetic layer silicates of the hectorite type from a reaction mixture which contains an  $MgSO_4$  solution, a source of lithium ions and fluoride ions as well as a silicon compound, the synthetic layer silicates of the hectorite type produced according to this process and their use.

Synthetic hectorites are trioctahedral layer silicates of the smectite type with the general formula



in which  $0 < x < 1.2$  and  $0 < y < 4$  and M is a cation with the valency of z (z being 1, 2 or 3). Because of their rheological properties, they are frequently used in thickener systems (thixotropic agents). A number of processes are known for the production of synthetic hectorites.

DE-A 11 84 724 describes a process for the production of a synthetic mineral of the hectorite type with improved rheological properties, a solution containing magnesium ions and an alkaline sodium silicate solution being introduced into a third solution containing lithium and fluoride ions, the reaction mixture then being heated with stirring until - following filtration, washing and drying at  $110^\circ C$  - a sample of the product forms a gel in a 5% by weight dispersion in water. The product is processed and heated to  $110$  to  $450^\circ C$  in order to develop suitable aqueous gelling properties.

DE-A 15 67 503 describes an analogous process. However, before heat treatment at  $110$  to  $450^\circ C$ , the product is reacted in an aqueous solution with an amine salt. According to both processes, products are obtained which are capable of forming organic adducts.

However, both processes have the disadvantage that very long reaction times are necessary and, moreover, an accurate control of the quality of the end product is very complicated.

British patent GB-B 1 432 770 describes a process for the production of an aqueous magnesium silicate with a crystal structure similar to that of hectorite, in the case of which a magnesium salt is first reacted with a sodium carbonate solution to form magnesium carbonate and then sodium silicate solution is added such that silicon dioxide is precipitated out. The suspensions obtained are then boiled for one hour at atmospheric pressure and then subjected to a hydrothermal treatment for 3 to 6 hours at 207°C.

According to this process, fluoride-free products are obtained, the optical density and Bingham flow values (2% dispersion in tap water with 140 mg CaCO<sub>3</sub>/l) of which are measured.

Another process for the production of fluoride-free aqueous magnesium silicates is described in DE-C 23 56 865. According to this process, a water-soluble magnesium compound is dissolved in an aqueous medium and an aqueous alkaline solution of one or several sodium compounds is added to the aqueous medium to precipitate out a water-insoluble magnesium compound and a silicon dioxide precipitation is subsequently brought about in the aqueous suspension containing the water-insoluble magnesium compound. According to this process, the magnesium compound and the silicon dioxide are precipitated out jointly.

In PCT/WO 93/11069, a process for the production of a synthetic hectorite is described in which a precursor in the solid form is produced under alkaline conditions, which precursor already exhibits the Mg/Si ratios of the subsequent hectorite. The preparation of this precursor takes place within a narrow pH range of between 7.5 and 9 or between 9.7 and 10. The precursor is then crystallised by the hydrothermal route to form the actual hectorite product. By way of an accurate pH control and by maintaining constant values, a product with improved properties is to be obtained.

According to US-A 3586478, a synthetic layer silicate of the hectorite type is obtained. In this process, an aqueous mixture of a water-soluble magnesium salt, sodium silicate, sodium carbonate or caustic soda solution and a solution containing Li and F ions is prepared, this is

subjected to hydrothermal treatment at boiling temperature and atmospheric pressure for 10 to 20 hours so that the product crystallises out. After washing and drying, a product is obtained in which the cations and anions are present in certain weight ratios.

DE-A 16 67 502 describes a process for the production of a fluoride-free synthetic clay mineral in which a second solution containing sodium carbonate and sodium silicate is introduced into a first aqueous solution containing magnesium and lithium ions, a white precipitate being formed. The mixture formed is subsequently heated and a product crystallises out after a prolonged period under pressure, which product is washed and dried.

According to the process of GB-A 1 054 111, a synthetic clay mineral is produced in which an aqueous solution containing lithium and magnesium ions is heated to boiling point and a sodium silicate solution is slowly added to it. Subsequently, an aqueous sodium carbonate solution is added. After hydrothermal treatment, the product is filtered, washed, dried and ground.

EP-A 0 088 372 describes a process for the production of a synthetic hectorite in which an aqueous solution of a magnesium salt is heated to 110 to 373°C, lithium and/or fluoride ions are added and subsequently a source of sodium and silicon is added.

The above-mentioned processes frequently have the disadvantage that the space-time yields are low and the product properties are frequently difficult to reproduce homogeneously. In addition, many processes appear to be highly time consuming and economically unfavourable.

The starting products frequently need to be subjected to a cumbersome processing procedure in order to obtain solutions with good handling properties for the actual reactions. The necessary source of SiO<sub>2</sub>, for example, which is usually available in the form of sand (quartz sand) needs to be digested by a hydrothermal method which is energy and time intensive or pre-treated in high temperature ovens and the solid water glass thus obtained needs to be dissolved subsequently.

Consequently, the invention is based on the task of making a process for the production of synthetic layer silicates of the hectorite type available, which process avoids the above-

mentioned disadvantages and leads to a high yield of products with reproducible properties within a short period.

The task of the present invention also consists of making a process available for the production of synthetic layer silicates of the hectorite type, in which the silicon compound can be used directly as starting product without requiring any further complex processing.

This task is achieved by way of a process of the type described above which is characterised in that the silicon compound is used in the form of sand containing silicon oxide.

Preferably, the sand containing silicon oxide is quartz sand.

Preferably the sand has a content of more than 85% by weight  $\text{SiO}_2$ .

Particularly preferably, the sand has a content of more than 95% by weight  $\text{SiO}_2$ .

In particular, the sand has a content of more than 99% by weight  $\text{SiO}_2$ .

Preferably, the silicon compound is used in the form of an aqueous suspension.

Preferably, the reaction mixture has the molar ratios of

$\text{Mg/Si} = 0.7144$  to  $0.6405$

$\text{Li/Si} = 0.02464$  to  $0.09854$

$\text{F/Si} = 0.0200$  to  $0.4899$

$\text{Na/Si} = 0.9514$  to  $2.0298$

$\text{H}_2\text{O/Si} = 13.9947$  to  $42.7536$

Particularly preferably, the molar ratio is

$\text{Mg/Si} = 0.6947$  to  $0.65228$  and  $\text{Li/Si} = 0.04434$  to  $0.08622$ .

Preferably, the process according to the invention is carried out in such a way that an aqueous  $\text{MgSO}_4$  solution is reacted with an aqueous solution containing lithium and fluoride ions and the silicon compound is subsequently added in the form of its aqueous suspension.

Preferably, the temperature amounts to 0 to  $300^\circ\text{C}$  during the addition of the silicon compound.

Particularly preferably, the temperature amounts to 20 to 50°C on addition of the silicon compound.

Preferably, the entire reaction mixture is heated for 0.5 to 20 hours to 70 to 300°C after the addition of all the components.

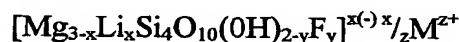
Particularly preferably, heating to 170 to 230°C is carried out for 3 to 10 hours.

*Fig 42-44*  
In an embodiment of the process according to the invention, the suspension obtained after heating is cooled, washed and dried.

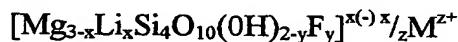
Preferably, the product obtained after drying is ground.

The invention also relates to a synthetic hectorite produced according to the process of the invention.

The hectorite produced according to the process of the invention corresponds to the formula



with  $0.1 \leq x \leq 0.4$  and  $0 < y \leq 2$  and M being an alkali metal ions with the valency z. The hectorite produced according to the process of the invention preferably corresponds to the formula



with  $0.1 \leq x \leq 0.4$  and  $0 < y \leq 2$ , M being an alkali metal with the valency of z and in which the fluorine content ( $c_F$ ) to the silicon contents ( $c_{\text{Si}}$ ) is in a ratio of

$$c_F(\text{mole}) = 1.92 \cdot c_{\text{Si}}(\text{mole}) + b \text{ with } b = 2.18 \text{ to } 2.02$$

The invention also relates to the use of synthetic layer silicates of the hectorite type, which are obtained according to the process described above, for the production or use as rheology additive, for clarifying and purifying beverages, as catalyst or catalyst carrier, adsorption agent, binder and/or filler, (solution) additive for crop protection formulations, dispersant, builder, laundry softener, carrier for other substances and as additive.

Starting products usable in the form of sand should be understood to mean materials containing silicon dioxide. Obviously, naturally occurring sands with a  $\text{SiO}_2$  content of at least 85% by weight are preferably used. Sands containing cristobalite (which can be obtained by heating quartz sand to more than  $1000^{\circ}\text{C}$ ) can also be used.

The grain size of such suitable sands has the following distribution, for example: 1% by weight of the sand is more coarse grained than 400  $\mu\text{m}$ , approximately 4% by weight of the sand is more coarse grained than 300  $\mu\text{m}$ , 45 to 60% by weight is more coarse grained than 200  $\mu\text{m}$  and approximately 100% by weight is more coarse grained than 75  $\mu\text{m}$ .

In general, quartz sands of different origin can be used. According to the invention, it is possible to do without the digestion of the sand by the hydrothermal route or in the high temperature oven and the subsequent dissolution of the solid water glass thus formed. This possibility of using quartz sand is surprising and allows a particularly economic and cost-effective access to synthetic magnesium silicate according to the process of the present invention.

The alkalis used preferably consist of sodium hydroxide and sodium carbonate in variable ratios. By using silicates with the corresponding  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  ratios, a further addition of alkali can be avoided.

The process according to the invention can be carried out on an industrial scale in various ways. In the case of a batch-wise preparation, for example, a solution containing a source of lithium and fluoride is added to a saturated magnesium sulphate solution. An alkaline suspension produced from quartz sand, caustic soda solution and sodium carbonate is then added.

The addition of the alkaline sodium silicate solution can take place within a wide temperature range of 0 to  $300^{\circ}\text{C}$ . Temperatures in the region of 20 to  $50^{\circ}\text{C}$  and room temperature are preferred. The reaction mixture formed (in the following also referred to as a suspension) is heated under the inherent vapour pressure of the solution to temperatures between 70 and

300°C and left at the corresponding temperature for a period of 0.5 to 20 hours. Preferably, the entire suspension is heated to 170 to 230°C for 3 to 10 hours.

Subsequently, the entire suspension is cooled to less than 100°C. This can be done by direct cooling but also by indirect cooling, e.g. by reactor jacket cooling or by releasing the pressure from the suspension in a further vessel.

In the case of a continuous process, the solution can be metered continuously into a high pressure vessel. The average residence time should be 3 to 6 hours. At the same time, the corresponding quantity of reaction mixture is removed from the reactor.

The suspension thus obtained contains synthetic magnesium silicate as insoluble component and dissolved sodium sulphate as secondary product as well as the carbonates and hydroxides used to adjust the pH and small quantities of the other ions used. The quantity of sodium sulphate varies in line with the amount of magnesium sulphate used and can be reduced, if necessary, by using magnesium hydroxide or magnesium fluoride.

The process according to the invention makes it possible to operate with considerably lower H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratios (according to the invention: approximately 14 : 1 to 43 : 1) than according to the processes of the state of the art which require a H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ratio of 53 : 1 to more than 155 : 1, so that a particularly economic process is now available.

For certain applications, e.g. in detergents, the suspension obtained according to the process of the invention can be used after drying without further purification. For other applications, e.g. in paints, on the other hand, the end product needs to be extremely pure. The various purification processes and their effectiveness are described below.

The suspension obtained according to the process of the invention which still contains the above-mentioned components, can be appropriately additionally purified. For this purpose, the solubility behaviour of the sodium sulphate formed in the suspension can be exploited in order to remove it. In the case of the concentrations of the claimed process, a large part of the sodium sulphate can be removed by specifically controlled crystallisation and decanting of the suspension.

The suspension thus obtained can be further purified by filtration, e.g. in a vacuum rotary drum filter, a filter press or a belt filter. By filtration according to the cross-current principle, thus avoiding the build up of a filter cake by producing a high flow rate, products with a particularly low electrolyte content are obtained.

Washing out of the suspension obtained can also be carried out by centrifuging, again giving sufficiently low electrolyte products, although these are not as low in electrolyte as after cross-current filtration. For this purpose, the suspension is washed by repeated centrifuging, decanting of the supernatant solution and resuspending the heavier phase with water. This process is repeated until the conductivity of the suspension is below a given value. On a larger scale, the synthetic layer silicate is washed continuously with water according to the process of the invention.

Drying can be carried out in a vacuum drying cabinet or on a belt dryer, for example. One tape of procedure is advantageous, in the case of which drying is first carried out on a belt dryer until agglomeration (water content approximately 80 to 85%) takes place, followed by drying on a further belt drier by the convective method, i.e. on an aerated bulk product at approximately 130°C.

For larger quantities, drying in a spray tower is preferred. For this purpose, the suspension is atomised with a nozzle and mixed either in a continuous stream with a hot stream of gas or passed in a counter-current to a hot stream of gas. Single substance and two-substance nozzles can be used, the latter leading to a more homogeneous flow when a corresponding stream of air is used. When the synthetic layer silicate according to the process of the invention reaches the bottom of the spray tower, it has the final grain size distribution, i.e. the proportion of particles of < 53 µm is less than approximately 20%, the proportion of particles of < 100 µm is approximately 60%, the proportion of particles of < 200 µm is approximately 80% and the proportion of particles of > 200 µm is approximately 20% so that, as a rule, the above-mentioned layer silicate does not need to be comminuted further by grinding.

In order to obtain a particularly highly soluble product according to the process of the invention, the loss on ignition should be approximately 15%. If this value is not reached, the rate of dissolution is reduced.

The synthetic layer silicate of the hectorite type produced according to the process of the invention, which has a composition corresponding to an Li/Si ratio of 0.0246 to 0.0985 crystallises out to form substantially larger particles than other synthetic layer silicates of the hectorite type. This applies in particular to the range of Li/Si of 0.04434 to 0.08675.

The mean diameter ( $d_{50}$ ) of the particles of the synthetic layer silicate produced according to the process of the invention in example 1 is approximately 155 nm (in a 2% aqueous dispersion), and is thus considerably larger than the mean diameter of the particles of a commercially produced synthetic magnesium silicate ( $d_{50}$  approximately 70 nm). This is of advantage when it is used as a laundry softener etc.

Fields of application for the synthetic layer silicate of the hectorite type produced according to the process of the invention are, for example

- in the beverage industry for clarifying and purifying wine, cider, fruit juice, sugar juice and sugar syrup,
- as catalyst and catalyst carrier,
- as additive for crop protectants (fungicides, herbicides),
- as adsorption agent in water and effluent treatment,
- as treatment and polishing agents,
- as dispersant, builder, laundry softener in detergents, cleaning and fabric care agent,
- as carrier substance for components of detergents, cleaning agents and fabric care agents,
- as bases for ointments and cosmetics,
- as rheology additives (thickeners, thixotropic agents, stabilisers and anti-settling agents) for paints, varnishes, gloss paints (including water-based products), joint compounds,
- as tile adhesives (particularly based on dispersions), mastics, waxes and adhesives,
- as additives for ceramic production processes and glazes,

as additives for drilling muds,  
as additives for foundry sand binders for foundry purposes.

The synthetic layer silicates of the hectorite type produced according to the process of the invention were examined for their rheological properties.

It is well known that clay minerals give aqueous suspensions with a viscous rheology behaviour (K Jasmund et al, Tonminerale und Tone, Steinkopf-Verlag 1993). A characteristic feature is the occurrence of a yield point. This occurs in the case of fluid flow behaviour, in other words, the substance begins to flow only after it has been subjected to a minimum shear stress. The viscosity observed frequently decreases over several orders of magnitude (liquefaction under the influence of shear forces). Below the yield point, the 'plastic' substance behaves like a solid. The occurrence of the above-mentioned yield point depends strongly on the type and the concentration of the electrolyte present in the solution. Usually, the yield point leads to only very low shear stress values in an electrolyte-free or low electrolyte solution. With an increasing electrolyte concentration, the yield point increases equally. Only with substantially higher electrolyte concentrations will the optimum be exceeded and the yield point decreases again.

To determine the rheological properties, 1.8 g sample substance is dispersed in a dispersion device (Ultra Turrax) in 80 g deionised water and left to stand for 24 hours. The sample is measured with a plate measuring device with a rheometer controlled by shear stress (Carri-med 50 viscometer). For this purpose, the sample is first subjected to shear forces for 4 minutes at a shearing rate which is increased in a linear manner from  $250\text{ s}^{-1}$  to  $750\text{ s}^{-1}$ , followed by a period of rest of 4 minutes.

The yields point is obtained in the experiment by recording a shear stress / shear rate diagram at the moment at which the first rotary movement (rate of shear) takes place with a rising shear stress.

#### **Example 1**

Firstly, 62.88 g NaOH (50% by weight) and 6.34 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> are suspended in demineralised water and 47 g hydrofluoric acid (40% by weight HF) is added dropwise with cooling and stirring, strong foaming taking place as a result of the development of CO<sub>2</sub>. The above-mentioned solution is introduced at room temperature with intensive stirring into a previously prepared solution of 320 g H<sub>2</sub>O and 342.1 g MgSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O.

After appropriate mixing, a suspension is added to the above solution, in which suspension 94.86 g NaOH (100% by weight), 39 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 128.1 g quartz sand (> 99% by weight SiO<sub>2</sub>, manufacturer: Zilverzand Exploitatie Beaujean B.V., Heerlen, Netherlands) were stirred one after the other into 480 g water, with intensive stirring at room temperature.

Subsequently, the suspension formed from all the above-mentioned components is stirred slowly for 5 hours at 210°C (pH = 12.9, conductivity 80.7 mS).

The cooled suspension with a pH of 9.2 is subsequently washed by repeated centrifuging, decanting of the supernatant salt solution and resuspending of the heavy phase with a total of 12 litres of demineralised water. A suspension of the target product with a sufficient purity is obtained if the conductivity is below 2.7 mS.

After drying at 80°C in the drying cabinet and grinding in a beater mill, 185 g of product were obtained. The analysis showed 0.53% by weight Li, 15.1% by weight Mg, 24.2% by weight Si, 4.6% by weight F, the d<sub>50</sub> of the primary particles in a 2% aqueous solution being 155 nm. The x-ray diffraction diagram showed a silicate with a hectorite structure. The rheological data were recorded by means of a Carri-med 50 viscometer.

| Yield point (Pa) | Conductivity (mS) |
|------------------|-------------------|
| 0.2              | 0.77              |
| 22.31            | 1.69              |
| 35.78            | 3.06              |
| 36.78            | 5.31              |

### Example 2

The same procedure is used as in example 1, except that the solutions contain:

- Solution 1: 320 g H<sub>2</sub>O in which 353.6 g MgSO<sub>4</sub> • 7 H<sub>2</sub>O are dissolved
- Solution 2: 284 g water in which 62.88 NaOH (50% by weight) and 4.609 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> are suspended and 47g hydrofluoric acid (40% HF),
- Solution 3: 480 g water, 94.86 g NaOH (100% by weight), 39 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 126.79 g quartz sand (100% by weight SiO<sub>2</sub>, type F23, manufacturer Quarzwerke Frechen).

The solutions are combined as in example 1 and the mixture of all the components is agitated at 210°C (pH = 12.5, conductivity : 80.8 mS) for 8 hours at a rate of 90 rpm.

The cooled suspension with a pH of 9.1 is subsequently washed by repeated centrifuging, decanting of the supernatant salt solution and resuspending of the heavy phase with a total of 12 litres of demineralised water until the conductivity of the suspension is below 1.2 mS.

After drying at 80°C in the drying cabinet and grinding in a beater mill, 185 g of product were obtained. The analysis showed 0.38% by weight Li, 15.1% by weight Mg, 22.3 % by weight Si, 4.4% by weight F. The x-ray diffraction diagram confirmed the presence of a silicate with a hectorite structure. The rheological data were recorded by means of a Carri-med 50 viscometer.

| Yield point (Pa) | Conductivity (mS) |
|------------------|-------------------|
| 8.04             | 0.83              |
| 12.86            | 1.7               |
| 13.67            | 2.99              |
| 12.46            | 5.32              |

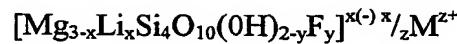
The products produced according to the above examples can, for example, be used with excellent success as rheology agents, carrier substances and adsorbents.

**Claims**

1. Process for the production of synthetic layer silicates of the hectorite type from a reaction mixture which contains a  $MgSO_4$  solution, a source of lithium ions and fluoride ions as well as a silicon compound, characterised in that the silicon compound is used in the form of sand containing silicon oxide.
2. Process according to claim 1 characterised in that the sand containing silicon oxide is quartz sand.
3. Process according to claim 2 characterised in that the sand has a content of more than 85% by weight  $SiO_2$ .
4. Process according to claim 2 characterised in that the sand has a content of more than 95% by weight  $SiO_2$ .
5. Process according to claim 2 characterised in that the sand has a content of more than 99% by weight  $SiO_2$ .
6. Process according to at least one of claims 1 to 5 characterised in that the silicon compound is used in the form of an aqueous suspension.
7. Process according to at least one of claims 1 to 6 characterised in that the following molar ratios are present in the reaction mixture  
 $Mg/Si = 0.7144$  to  $0.6405$   
 $Li/Si = 0.02464$  to  $0.09854$   
 $F/Si = 0.0200$  to  $0.4899$   
 $Na/Si = 0.9541$  to  $2.0298$   
 $H_2O/Si = 13.9947$  to  $42.7536$

8. Process according to claim 7 characterised in that the molar ratio is  
 $Mg/Si = 0.6947$  to  $0.6528$   
 $Li/Si = 0.04434$  to  $0.08622$
9. Process according to at least one of claims 1 to 8 characterised in that an aqueous  $MgSO_4$  solution is reacted with an aqueous solution containing lithium ions and fluoride ions and the silicon compound is subsequently added in the form of its aqueous suspension.
10. Process according to at least one of claims 1 to 9 characterised in that the temperature during the addition of the silicon compound is  $0$  to  $300^\circ C$ .
11. Process according to at least one of claims 1 to 10 characterised in that the temperature on addition of the silicon compound is  $20$  to  $50^\circ C$ .
12. Process according to one of claims 1 to 11 characterised in that, after the addition of all the components, the entire reaction mixture is heated to  $70$  to  $300^\circ C$  for  $0.5$  to  $20$  hours.
13. Process according to claim 12 characterised in that heating to  $170$   $230^\circ C$  is carried out for  $3$  to  $10$  hours.
14. Process according to at least one of claims 1 to 13 characterised in that the suspension obtained after heating is cooled, washed and dried.
15. Process according to claim 14 characterised in that the product obtained after drying is subsequently ground.
16. Synthetic hectorite produced by the process according to at least one of claims 1 to 15.
17. Synthetic hectorite according to claim 16 which corresponds to the formula  
$$[Mg_{3-x}Li_xSi_4O_{10}(OH)_{2-y}F_y]^{x(-x)/z}M^{z+}$$
with  $0.1 \leq x \leq 0.4$  and  $0 < y \leq 2$ , M being an alkali metal ion with the valency of z.

18. Synthetic hectorite according to claim 17 which corresponds to the formula



with  $0.1 \leq x \leq 0.4$  and  $0 < y \leq 2$ , M being an alkali metal ion with the valency of z and in which the fluorine content ( $c_F$ ) to the silicon contents ( $c_{\text{Si}}$ ) is in a ratio of

$$c_F(\text{mole}) = 1.92 \cdot c_{\text{Si}}(\text{mole}) + b \text{ with } b = 2.18 \text{ to } 2.02$$

19. Use of synthetic layer silicates of the hectorite type obtained by the process according to at least one of claims 1 to 15 for the manufacture of or use as rheology additive, for clarifying and purifying beverages, as catalyst or catalyst carrier, adsorption agent, binder and/or filler, (solution) additive for plant protectant formulations, dispersing aids, builders, laundry softeners, carrier substances for other substances and as additive.